

บทที่ 6

กลศาสตร์เชิงสถิติควอนตัม

กลศาสตร์เชิงสถิติแผนเดิมที่ผ่านมานั้น ละเว้นการพิจารณาถึงสมมาตรที่จะต้อง เกี่ยวข้องกับการแจกแจงอนุภาคตามสถานะต่างๆ ซึ่งมีพลังงานพอที่จะบรรจุอนุภาคไว้ได้ ทำให้ เกิดข้อจำกัดการใช้กลศาสตร์เชิงสถิติแผนเดิมสำหรับอธิบายการแจกแจงสถานะของระบบบางชนิด ได้

1. ข้อจำกัดของกลศาสตร์เชิงสถิติแผนเดิม

จากกฎการแจกแจงของแมกซ์เวลล์ – โบลต์ซมันน์ ที่กำหนดให้ ระยะห่างเฉลี่ยระหว่างอนุภาค (\bar{L}) ใหญ่กว่าความไม่แน่นอนของตำแหน่งอนุภาค (Δx) ($\bar{L} \gg \Delta x$) เนื่องจากอนุภาคสามารถ แสดงสมบัติเป็นคลื่น (คลื่นสสาร) ถ้าอนุภาคอยู่ใกล้กันเกินไปจะทำให้ฟังก์ชันคลื่นเกิดการซ้อนกัน จนไม่สามารถจำแนกอนุภาคได้ และเมื่อใช้หลักความไม่แน่นอนของไฮเซนเบิร์ก

$$(\Delta p_x)(\Delta x) \geq \frac{\hbar}{2}$$

ทั้งนี้เมื่อหาค่าเฉลี่ยของโมเมนตัมเชิงเส้นของอนุภาคมีค่าเป็น 0 ทำให้ Δp_x มีค่าเป็น 0 ส่วนค่า พลังงานเฉลี่ยตามทฤษฎีจลนโมเลกุล ได้จาก

$$\bar{E} = \frac{1}{2} kT$$

สำหรับระบบที่มีแต่พลังงานจลน์เท่านั้น จะได้

$$\frac{1}{2m} (\overline{p_x^2})_{\text{average}} = \frac{1}{2} kT$$

$$(\overline{p_x^2})_{\text{average}} = mkT$$

และตามความหมายของความคลาดเคลื่อน หมายถึง ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานในทางสถิตินั่นเอง ดังนั้น

$$\begin{aligned}\Delta p_x &= \sqrt{\left(\overline{p_x^2}\right)_{\text{average}} - (\overline{p})^2} \\ &= \sqrt{mk_B T - 0} \\ &= \sqrt{mk_B T}\end{aligned}$$

ดังนั้น

$$\Delta x \geq \frac{\hbar}{2\sqrt{mk_B T}}$$

จากความหมายของระยะห่างเฉลี่ยระหว่างอนุภาค กรณีที่มี N อนุภาคบรรจุอยู่ในปริมาตร V จะมีระยะห่างเฉลี่ยระหว่างอนุภาคเป็น

$$\bar{L} = \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3}$$

จากข้อกำหนด $\bar{L} \gg \Delta x$ จะได้

$$\begin{aligned}\left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} &\gg \frac{\hbar}{2\sqrt{mk_B T}} \\ \frac{V}{N} &\gg \frac{\hbar^3}{8(mk_B T)^{3/2}}\end{aligned}$$

ดังนั้น

$$\frac{N\hbar^3}{8V(mk_B T)^{3/2}} \ll 1$$

นี่คือเงื่อนไขที่ใช้ในการพิจารณาว่า ระบบใดจะใช้กฎการแจกแจงของแมกซ์เวลล์ – โบลต์ซมันน์ได้หรือไม่

ตัวอย่างที่ 6.1 จงพิจารณาว่า ระบบใดสามารถใช้กฎการแจกแจงของแมกซ์เวลล์ – โบลต์ซมันน์ได้ หรือไม่ได้

- ก. แก๊สออกซิเจน 1 โมล ซึ่งมีมวลโมเลกุล 32 ที่สถานะมาตรฐาน (STP)
 ข. อิเล็กตรอนตัวนำในโลหะเงินที่ 273.15 K ให้โลหะเงินมีความหนาแน่น $10,500 \text{ kg m}^{-3}$
 เลขอะตอม 47 มวลอะตอม 107.9

วิธีทำ เงื่อนไขที่ใช้ในการพิจารณา คือ

$$\frac{N\hbar^3}{8V(\text{mk}_B T)^{3/2}} \ll 1$$

จะมี 2 เทอม คือ เทอมที่เป็นความหนาแน่น $\frac{N}{V}$ และ เทอม $\frac{\hbar^3}{8(\text{mkT})^{3/2}}$

ก. ระบบของแก๊สออกซิเจน 1 โมล (6.02×10^{23} โมเลกุล) ที่ STP คือ ความดัน 1 บรรยากาศ อุณหภูมิ 273.15 K ซึ่งมีปริมาตร 22.4 ลิตร ($22.4 \times 10^{-3} \text{ m}^3$) มวลแต่ละโมเลกุลของแก๊สออกซิเจน เป็น $32 \times 1.67 \times 10^{-27} = 5.34 \times 10^{-26} \text{ kg}$ ดังนั้น

$$\begin{aligned} \frac{N}{V} &= \frac{6.02 \times 10^{23}}{22.4 \times 10^{-3}} = 2.69 \times 10^{25} \text{ โมเลกุล/m}^3 \\ \frac{\hbar^3}{8(\text{mkT})^{3/2}} &= \frac{(1.055 \times 10^{-34})^3}{8(5.34 \times 10^{-26} \times 1.3805 \times 10^{-23} \times 273.15)^{3/2}} \\ &= 5.14 \times 10^{-35} \\ \frac{N\hbar^3}{8V(\text{mk}_B T)^{3/2}} &= 2.69 \times 10^{25} \times 5.14 \times 10^{-35} \\ &= 1.38 \times 10^{-9} \\ &\ll 1.00 \end{aligned}$$

เป็นไปตามเงื่อนไข แสดงว่า ระบบที่เป็นแก๊สออกซิเจน 1 โมล ที่สถานะมาตรฐาน สามารถใช้กฎการแจกแจงของแมกซ์เวลล์ – โบลต์ซมันน์ได้

ข. ระบบของอิเล็กตรอนตัวนำในโลหะเงินที่ 273.15 K เนื่องจากธาตุเงินเป็นธาตุที่มีเลขอะตอม 47 จึงมีอิเล็กตรอนเวเลนซ์เป็น 1 ซึ่งเป็นจำนวนอิเล็กตรอนตัวนำของแต่ละอะตอม โดยที่มวลของอิเล็กตรอน เป็น 9.11×10^{-31} kg

$$\begin{aligned} \frac{N}{V} &= \frac{10,500}{107.9 \times 10^{-3}} \times 6.02 \times 10^{23} \\ &= 5.86 \times 10^{28} \quad \text{อิเล็กตรอน/m}^3 \\ \frac{\hbar^3}{8(\text{mkT})^{3/2}} &= \frac{(1.055 \times 10^{-34})^3}{8(9.11 \times 10^{-31} \times 1.3805 \times 10^{-23} \times 273.15)^{3/2}} \\ &= 7.29 \times 10^{-28} \\ \frac{N\hbar^3}{8V(\text{mk}_B T)^{3/2}} &= 42.72 \\ &> 1.00 \end{aligned}$$

ไม่เป็นไปตามเงื่อนไข จึงไม่สามารถใช้กฎการแจกแจงของแมกซ์เวลล์ – โบลต์ซมันน์ได้

จากตัวอย่างจะเห็นว่าเมื่ออนุภาคบางพวกที่ไม่สามารถใช้กฎการแจกแจงของแมกซ์เวลล์ – โบลต์ซมันน์ได้ เพราะเมื่ออนุภาคเหล่านี้อยู่ใกล้กันมาก ฟังก์ชันคลื่นเกิดการซ้อนทับกันจนไม่สามารถจำแนกความแตกต่างได้ เป็นผลจากควอนตัม (quantum effect) ต่อการแจกแจงอนุภาค เราจะต้องนำเอาเรื่องสมมาตรมาร่วมพิจารณากฎการแจกแจงเพื่อจำแนกความแตกต่างของอนุภาคเหล่านี้ ทำให้เกิดกลศาสตร์เชิงสถิติที่เรียกว่า กลศาสตร์เชิงสถิติควอนตัม (quantum statistical mechanics) ในกลศาสตร์เชิงสถิติแบบนี้สมมุติว่า อนุภาคทั้งหลายมีโครงสร้างเหมือนกันและไม่สามารถจำแนกว่าเป็นคนละอนุภาคกันได้ (identical and indistinguishable particles) จึงเกิดสถิติที่จะใช้อธิบายขึ้นมา 2 แนวทาง คือ

1). สถิติเฟอร์มี – ดิแรก (Fermi – Dirac Statistics) ใช้สำหรับอนุภาคที่เป็นไปตามหลักกีดกันของเพาลีซึ่งจะต้องอธิบายด้วยฟังก์ชันคลื่นปฏิสมมาตร (ในบทที่ 2 ที่ผ่านมา) อนุภาคพวกนี้เราเรียกว่า เฟอร์มิออน (fermions)

2). สถิติโบส-ไอน์สไตน์ (Bose-Einstein Statistics) ใช้สำหรับอนุภาคที่ไม่กำหนดด้วยหลักกีดกันของเพาลีซึ่งจะต้องอธิบายด้วยฟังก์ชันคลื่นสมมาตร อนุภาคพวกนี้เราเรียกว่า โบซอน (bosons)

2. กฎการแจกแจงของเฟอร์มี – ดิแรค

การที่อนุภาคเฟอร์มีออนที่มีพฤติกรรมเป็นไปตามหลักกีดกันของเพาลีนั้น หมายความว่าในแต่ละสถานะพลวัต (dynamical state) จะมีอนุภาคบรรจุอยู่ได้อย่างมากที่สุดไม่เกินหนึ่งอนุภาค และฟังก์ชันคลื่นของระบบรวมจะต้องเป็นปฏิสมมาตร จากการทดลองพบว่า พวกอนุภาคเหล่านี้จะมีค่าสปิน เท่ากับ $\frac{1}{2}$ ได้แก่ อิเล็กตรอน โปรตอน นิวตรอน เป็นต้น

ในการหาวิธีการแจกแจงอนุภาคพวกนี้เราจะพิจารณาที่ความน่าจะเป็นหลัก (g_i) ของสถานะต่างๆ เราทราบมาแล้วว่าสถานะที่มีพลังงานเป็น E_i อาจจะมีสภาพซ้อนสถานะ (degeneracy) ได้นั้นคือ ที่ระดับพลังงาน E_i จะมีฟังก์ชันคลื่นของอนุภาคหลายฟังก์ชันที่มีพลังงานเป็น E_i จึงมีหลายสถานะควอนตัมที่ค่าพลังงาน E_i นี้ ดังนั้น ค่า g_i ในสถิติชนิดนี้จึงหาได้จากสภาพซ้อนสถานะของระดับพลังงานที่มีค่า E_i ดังเช่น กรณีอิเล็กตรอนในอะตอมจากบทที่ 2 เราได้ทราบมาแล้วว่าในระดับพลังงานย่อย (Sub – energy level) หนึ่ง ๆ จะเกิดสภาพซ้อนสถานะเป็น $2l + 1$ (ซึ่ง l คือ เลขควอนตัมออร์บิทัล) ซึ่งก็คือ จำนวนออร์บิทัลในระดับพลังงานย่อยหนึ่งๆ และแต่ละออร์บิทัลจะมีได้อย่างมาก 2 สถานะ (2 อิเล็กตรอนที่มีเลขควอนตัมต่างกัน) ดังนั้นจำนวนสภาพซ้อนสถานะรวมจะเป็น $2(2l + 1)$

กล่าวได้ว่า ในระดับพลังงานที่ i มีค่าพลังงาน E_i จะมีจำนวนสถานะทั้งหมดเท่ากับ g_i โดยแต่ละสถานะจะต้องมีอนุภาคบรรจุได้ไม่เกิน 1 อนุภาคเพราะฉะนั้นการที่จะบรรจุอนุภาคจำนวน n_i ลงในระดับพลังงานที่ i นี้ จะต้องมี $n_i < g_i$ (คือ จำนวนอนุภาคจะมากกว่าจำนวนสถานะไม่ได้ เช่น การบรรจุอิเล็กตรอนลงใน p – sub shell ซึ่งมี 6 สถานะ จะสามารถบรรจุอิเล็กตรอนได้ไม่เกิน 6 อิเล็กตรอน)

พิจารณาการบรรจุอนุภาคจำนวนทั้งหมด N ลงในระดับพลังงานต่าง ๆ ที่มีค่าพลังงาน $E_1, E_2, \dots, E_i, \dots$ โดยที่บรรจุ

อนุภาคจำนวน n_1 ลงในระดับพลังงานที่ 1 ซึ่งมีจำนวนสถานะ g_1

อนุภาคจำนวน n_2 ลงในระดับพลังงานที่ 2 ซึ่งมีจำนวนสถานะ g_2

.....

อนุภาคจำนวน n_i ลงในระดับพลังงานที่ i ซึ่งมีจำนวนสถานะ g_i

เนื่องจากสถานะหนึ่งๆ จะสามารถบรรจุอิเล็กตรอนได้ไม่เกิน 1 อิเล็กตรอน ดังนั้นจำนวนวิธีการในการบรรจุอิเล็กตรอนจำนวน n_1 ลงในระดับพลังงานที่ 1 ซึ่งมีจำนวนสถานะ g_1 จะเหมือนกับการจัดหมู่สถานะจำนวน g_1 ออกเป็นหมู่ละ n_1 จะมีวิธีทั้งหมดเป็น

$$\frac{g_1!}{n_1!(g_1-n_1)!}$$

เพราะฉะนั้นการบรรจุอนุภาคจำนวน n_i ลงในระดับพลังงานที่ i ซึ่งมีจำนวนสถานะ g_i จะมีวิธีการบรรจุเป็น

$$\frac{g_i!}{n_i!(g_i-n_i)!}$$

วิธีการทั้งหมด (P) ของการบรรจุอนุภาคทั้งหมด N อนุภาคลงในสถานะต่าง ๆ โดยเป็นไปตามสถิติ เฟอร์มี-ดิแรกจะได้

$$P = \frac{g_1!}{n_1!(g_1-n_1)!} \times \frac{g_2!}{n_2!(g_2-n_2)!} \times \dots$$

$$= \prod \frac{g_i!}{n_i!(g_i-n_i)!} \dots\dots\dots 1$$

$$\ln P = \sum_1 [\ln g_1! - \ln n_1! - \ln(g_1-n_1)!]$$

ใช้สูตรสเตอร์ลิง จะเป็น

$$\ln P = \sum_1 [g_1 \ln g_1 - g_1 - n_1 \ln n_1 + n_1 - (g_1-n_1) \ln(g_1-n_1) + (g_1-n_1)]$$

$$= \sum_1 [g_1 \ln g_1 - n_1 \ln n_1 - (g_1-n_1) \ln(g_1-n_1)]$$

หาผลต่างอนุพัทธ์ก็จะได้

$$d(\ln P) = d \sum_1 [g_1 \ln g_1 - n_1 \ln n_1 - (g_1-n_1) \ln(g_1-n_1) + (g_1-n_1)]$$

$$= - \sum_1 [\ln n_1 - \ln(g_1-n_1)] dn_1$$

สำหรับการแจกแจงที่น่าจะเป็นมากที่สุด จะมี $d(\ln P) = 0$ นั่นคือ

$$\sum_i [\ln n_i - \ln(g_i - n_i)] dn_i = 0 \dots\dots\dots 2$$

และจากเงื่อนไขสองประการที่เคยใช้ในกลศาสตร์เชิงสถิติแผนเดิมคือ

$$\sum_1 dn_1 = 0$$

และ

$$\sum_i E_i dn_i = 0$$

ใช้วิธีการเทียบตัวคูณของลากรองจ์ด้วยการเพิ่ม α และ β ลงในเงื่อนไขทั้งสองเช่นเดียวกับสถิติแมกซ์เวลล์-โบลต์ซมันน์ เป็น

$$\sum_i \alpha dn_i = 0 \quad \dots\dots\dots 3$$

และ

$$\sum_i \beta E_i dn_i = 0 \quad \dots\dots\dots 4$$

รวมสมการ 2, 3 และ 4 เข้าด้วยกัน

$$\sum_i [\ln n_i - \ln(g_i - n_i)] dn_i + \sum_i \beta E_i dn_i + \sum_i \alpha dn_i = 0$$

$$\sum_i [\ln n_i - \ln(g_i - n_i) + \alpha + \beta E_i] dn_i = 0$$

เนื่องจาก n จะแปรแบบเจาะจงไม่ได้ จึงทำให้

$$[\ln n_i - \ln(g_i - n_i) + \alpha + \beta E_i] = 0$$

$$\frac{n_i}{(g_i - n_i)} = e^{-\alpha - \beta E_i}$$

$$\frac{g_i - n_i}{n_i} = e^{\alpha + \beta E_i}$$

$$\frac{g_i}{n_i} - 1 = e^{\alpha + \beta E_i}$$

$$n_i = g_i (e^{\alpha + \beta E_i} + 1)^{-1} \quad \dots\dots 5$$

นี่คือ การแจกแจงที่น่าจะเป็นมากที่สุดสำหรับพวกอนุภาคเฟอร์มิออน เราเรียกว่า กฎการแจกแจงของเฟอร์มิ-ดิแรค สำหรับตัวแปรเสริม α และ β ก็สามารหหาได้ดังนี้

กรณี β ก็นิยามในเทอมของอุณหภูมิ เช่นเดียวกับสถิติของแมกซ์เวลล์-โบลต์ซมันน์ คือ

$$\beta = \frac{1}{kT} \quad \dots\dots 6$$

ส่วน α นั้นส่วนมากเราจะพบว่า มีค่าเป็นลบจึงนิยามเทอมขึ้นมาอีก เทอมหนึ่งให้เป็น ϵ_F ซึ่งเรียกว่า พลังงานเฟอร์มี (Fermi energy) โดยให้

$$\epsilon_F = -\alpha kT \quad \dots\dots 7$$

$$\alpha = -\frac{\epsilon_F}{kT} \quad \dots\dots 8$$

แทนค่า β และ α ลงในสมการ 5 จะได้

$$n_i = g_i (e^{(E_i - \epsilon_F)/kT} + 1)^{-1} \quad \dots\dots 9$$

จากสมการ 9 นี้ เราจะสังเกตว่า ที่อุณหภูมิ (T) เท่ากับ 0

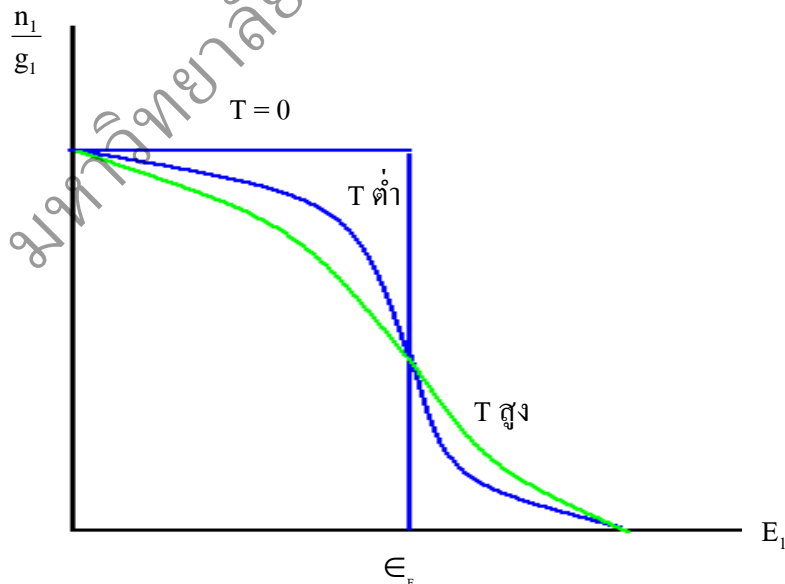
ถ้า E_i มากกว่า ϵ_F จะทำให้ $e^{(E_i - \epsilon_F)/kT}$ มีค่าอนันต์ n_i เท่ากับ 0 แสดงว่า ไม่มีอนุภาคบรรจุในสถานะที่มีพลังงานมากกว่าพลังงานเฟอร์มีจะไม่มีอนุภาคบรรจุอยู่

ถ้า E_i เท่ากับ ϵ_F จะพบว่า $n_i = g_i$ นั้นหมายความว่าทุกสถานะมีอนุภาคบรรจุเต็มหมด เราจึงสามารถให้ความหมายของพลังงานเฟอร์มีได้ว่า เป็นค่าพลังงานที่สูงสุดของสถานะที่มีอนุภาคบรรจุอยู่ที่อุณหภูมิ 0 K

จากสมการ 9 จะได้

$$\frac{n_i}{g_i} = (e^{(E_i - \epsilon_F)/kT} + 1)^{-1}$$

กราฟของ $\frac{n_i}{g_i}$ กับ E_i ที่อุณหภูมิต่างๆ จะได้ดังรูปที่ 6.1



รูปที่ 6.1 แสดงความสัมพันธ์ของฟังก์ชันแจกแจงแบบเฟอร์มี-ดิแรกกับพลังงานที่อุณหภูมิต่างๆ

จะเห็นว่า ให้ผลแตกต่างจากกฎแจกแจงของแมกซ์เวลล์ – โบลต์ซมันน์ตรงที่ $T = 0$ ทุกอนุภาคจะอยู่ที่สถานะพื้นเท่านั้น แต่สำหรับกฎการแจกแจงของเฟอร์มี – ดิแรก อนุภาคต่างๆ สามารถบรรจุตามระดับพลังงานต่างๆ ได้จนกระทั่งถึงพลังงานเฟอร์มี ทั้งนี้เนื่องจากว่า ตามหลักกีดกันของเพาลีจำกัด ให้แต่ละสถานะมีอนุภาคได้มากที่สุดหนึ่งอนุภาคเท่านั้น

แสดงว่า ที่ 0 K นั้นพลังงานเฟอร์มีคือ พลังงานสูงสุดที่สุดของพวกอนุภาคเฟอร์มีออน พออุณหภูมิสูงขึ้น ($T > 0$) อนุภาคสามารถบรรจุอยู่ตามสถานะที่มีพลังงานสูงกว่าพลังงานเฟอร์มีได้ แต่อย่างไรก็ตามมีเพียงแต่สถานะที่มีพลังงานใกล้เคียงกับพลังงานเฟอร์มีเท่านั้นที่อนุภาคสามารถเข้าบรรจุได้ เพราะว่าค่า $kT \ll \epsilon_F$ ด้วยเหตุนี้จากรูป 6.1 จึงมีแต่เฟอร์มีออนที่มีพลังงานใกล้เคียงกับพลังงานเฟอร์มีที่สามารถเคลื่อนย้ายไปบรรจุในสถานะที่ยังไม่มีการบรรจุ (unoccupied states) โดยการดูดกลืนพลังงานเพียงเท่ากับ kT เท่านั้น ซึ่งค่าอุณหภูมิจึงทำให้

$$kT = \epsilon_F$$

เราเรียกว่า อุณหภูมิเฟอร์มี (Fermi Temperature, θ_F) นั่นคือ

$$k\theta_F = \epsilon_F \quad \dots\dots 10$$

อุณหภูมิเฟอร์มีของโลหะบางชนิด ดังตารางที่ 6.1

ตารางที่ 6.1 อุณหภูมิเฟอร์มีของโลหะบางชนิด

โลหะ	Li	Na	K	Cu	Ag	Au
$\theta_F (K)$	5.5	3.7	2.4	8.2	6.4	6.4

3. การใช้กฎการแจกแจงของเฟอร์มี – ดิแรก

กฎการแจกแจงของเฟอร์มี – ดิแรกสามารถใช้กับระบบอนุภาคที่เป็นไปตามหลักกีดกันของเพาลีซึ่งจะต้องอธิบายด้วยฟังก์ชันคลื่นปฏิสมมาตร ระบบดังกล่าว เช่น แก๊สเฟอร์มีออน แก๊สอุดมคติ ฯลฯ ดังการอภิปรายต่อไปนี้

3.1 แก๊สเฟอร์มีออน (Fermion Gas)

ในปัจจุบันเป็นที่ยอมรับกันว่า แบบจำลอง (model) ที่สามารถอธิบายการเกิดพันธะในโลหะได้ดีที่สุดคือ ทฤษฎีแถบ (band theory) ตามทฤษฎีกล่าวถึง การที่แลตทิซ (lattice) หนึ่ง

ประกอบด้วยอะตอมจำนวน N อะตอมซึ่งอยู่ชิด ๆ กันมาก โดยแต่ละระดับพลังงานของอะตอมจะแตกเป็นระดับพลังงานชิด ๆ กัน จำนวน N ระดับพลังงาน ยิ่งถ้า N จำนวนยิ่งมากระดับพลังงานจะยิ่งชิดกันมาก จนมีลักษณะเป็นแถบพลังงานที่ต่อเนื่องกัน ดังรูปที่ 6.2

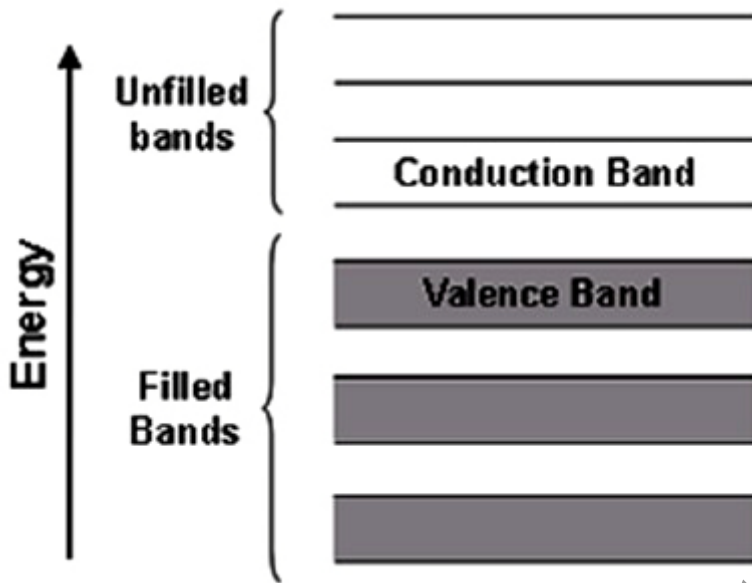


รูปที่ 6.2 การเกิดแถบพลังงานของอะตอม

แถบพลังงานที่เกิดจากระดับพลังงานภายใน (inner energy levels) ของอะตอมจะมีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่เต็ม ตามหลักกีดกันของเพาลี อิเล็กตรอนในแถบเหล่านี้จะถูกยึด (bounded) อยู่ที่อะตอมเดิม (parent atoms) ของมัน ส่วนแถบพลังงานที่เกิดจากระดับพลังงานนอกสุด (outermost shell) จะเป็นแถบพลังงานที่สูงที่สุด (uppermost band) ที่มีอิเล็กตรอนเวเลนซ์เข้าไปบรรจุ โดยที่

- ถ้าแถบพลังงานที่สูงที่สุดนั้นถูกบรรจุอย่างไม่สมบูรณ์ แถบพลังงานที่สูงที่สุดนั้นจะเป็นแถบการนำ (conduction band)
- แต่ถ้าแถบพลังงานที่สูงที่สุดนั้นถูกบรรจุด้วยอิเล็กตรอนจนเต็ม แถบพลังงานนั้นจะเป็นแถบเวเลนซ์ (valence band) และแถบพลังงานที่ยังว่างจากการบรรจุที่อยู่เหนือขึ้นไปเป็นแถบการนำ (conduction band)

ดังรูปที่ 6.4



รูปที่ 6.4 แถบการนำและแถบเวเลนซ์

ระดับต่ำสุดของแถบการนำนั้น เป็นพลังงานค่าศูนย์ของแถบพลังงานนั้น (zero of energy) และสมมุติว่า อิเล็กตรอนต่างๆ สามารถเคลื่อนที่ได้อย่างเสรีภายในตัวนำโดยที่สเปกตรัมพลังงาน (energy spectra) ของอิเล็กตรอนมีลักษณะต่อเนื่องกัน

ตามกฎการแจกแจงของแฟร์มี-ดิแรกนั้น เราให้การแจกแจงที่น่าจะเป็นที่สุดของแก๊สอุดมคติเป็นไปตามสมการ 9 คือ

$$n_i = g_i (e^{(E_i - \epsilon_f)/kT} + 1)^{-1}$$

สำหรับกรณีอิเล็กตรอนในโลหะเราให้มีลักษณะเป็นแก๊สอิเล็กตรอนหรือแก๊สแฟร์มีออน (Fermi on gas) เพราะเราทราบแล้วว่า อิเล็กตรอนมีพฤติกรรมเป็นพวกอนุภาคแฟร์มีออน แต่มีสเปกตรัมพลังงานต่อเนื่องกัน เราจึงใช้ $g(E) dE$ แทน g_i เพราะถือว่าพลังงานต่อเนื่องกันไป

$g(E) dE$ จึงเป็นจำนวนสถานะที่มีพลังงานอยู่ในช่วงระหว่าง E กับ $E + dE$ เราจะได้จำนวนอิเล็กตรอนที่มีพลังงานอยู่ระหว่าง E กับ $E + dE$ เป็น

$$dn = g(E)(e^{(E - \epsilon_f)/kT} + 1)^{-1} dE \quad \dots\dots 11$$

โดยกรณีนี้พลังงาน E นั้นเป็นพลังงานของระดับที่ต่ำที่สุดของแถบการนำ

ในการหาจำนวนสถานะ $g(E) dE$ นั้น ในบทที่ 2 เรามี

$$g(E) = \frac{4\pi V(2m^3)^{1/2}}{h^3} E^{1/2}$$

แต่เนื่องจากว่า การสปินของอิเล็กตรอนหนึ่ง ๆ มีได้ 2 ภาวะการวางทิศ ดังนั้นจำนวนสถานะของ
 กรณีแก๊สอิเล็กตรอนจึงเป็น

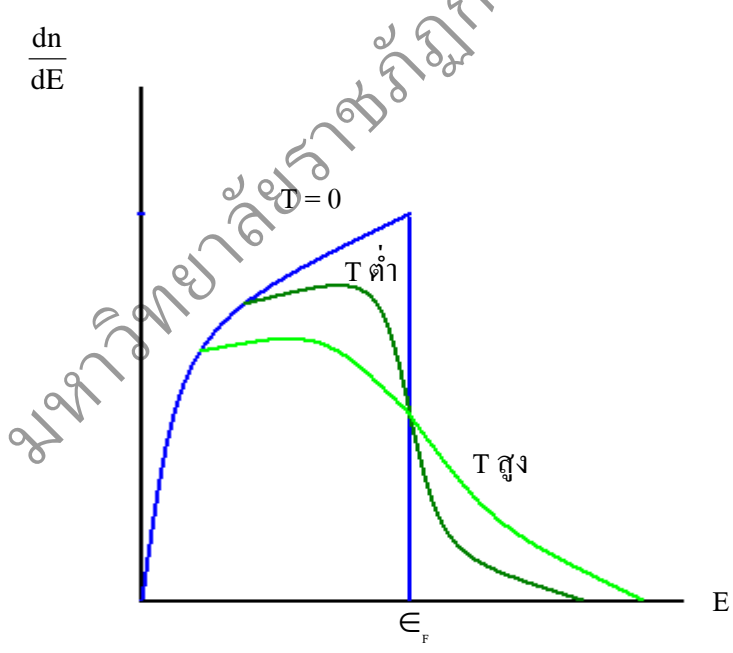
$$g(E)dE = \frac{8\pi V(2m^3)^{1/2}}{h^3} E^{1/2} dE$$

แทนลงในสมการ 11 ก็จะได้จำนวนอิเล็กตรอนเสรีในช่วงพลังงานนี้เป็น

$$dn = \frac{8\pi V(2m^3)^{1/2}}{h^3} E^{1/2} (e^{(E-\epsilon_f)/kT} + 1)^{-1} dE$$

$$\frac{dn}{dE} = \frac{8\pi V(2m^3)^{1/2}}{h^3} E^{1/2} (e^{(E-\epsilon_f)/kT} + 1)^{-1} \dots\dots 12$$

นี่คือ สูตรแฟร์มี-ดิแรก สำหรับการแจกแจงพลังงานของพวกแฟร์มีออนเสรี (คืออิเล็กตรอนเสรี
 นั่นเอง) ซึ่งการแจกแจงแฟร์มีออนตามพลังงานต่างๆ ดังรูปที่ 6.5



รูปที่ 6.5 การแจกแจงแฟร์มีออนที่พลังงานต่างๆ

เมื่อทำการปริพันธ์สมการ 12 ตลอดช่วงพลังงานทั้งหมดจะได้จำนวนอิเล็กตรอนในช่วงพลังงาน
 ทั้งหมดของแถบการนำนี้เราให้เป็น N ถ้าให้พลังงานแฟร์มีไม่แปรตามอุณหภูมิจะได้

$$\epsilon_F = \frac{h^2}{8m\pi V} \left(\frac{3N}{V} \right)^{2/3} \quad \dots\dots 13$$

จะเห็นว่า มีเทอม $\frac{N}{V}$ ซึ่ง คือ ความหนาแน่นของอนุภาคใน 1 หน่วยปริมาตร ดังนั้นถ้าทราบ ความหนาแน่นของจำนวนอิเล็กตรอนเสรี ใน 1 หน่วยปริมาตร ก็จะสามารถหาค่าพลังงานเฟอร์มิได้ ถ้าให้

ρ คือ ความหนาแน่นของมวลมีหน่วย kg m^{-3} หมายความว่า ในปริมาตร 1 หน่วย โลหะนั้นมีมวล $\rho \text{ kg}$ หรือ $\rho \times 10^3 \text{ g}$

M คือ มวลอะตอมของโลหะนั้น หมายความว่า โลหะนั้น M กรัมจะมีจำนวน 1 โมล หรือ N_A อะตอม

ดังนั้น

ถ้าโลหะนั้น $\rho \times 10^3$ กรัม จะมีจำนวนอะตอมของโลหะนั้นเป็น $\frac{N_A \rho \times 10^3}{M}$ อะตอม

ให้ X เป็นจำนวนอิเล็กตรอนเวเลนซ์ (valenced electrons) ของอะตอมหนึ่งๆ ที่บรรจุในแถบการนำ

ดังนั้น ใน 1 หน่วยปริมาตร จำนวนอิเล็กตรอนทั้งหมดในแถบการนำจะเป็น

$$\frac{N_A X \rho}{M} \times 10^3 \text{ อิเล็กตรอน}$$

นี่คือ $\frac{N}{V}$

แทนลงในสมการ 13 จะได้

$$\epsilon_F = \frac{h^2}{8m\pi M} \left(3 \times 10^3 \frac{X \rho N_A}{M} \right)^{2/3} \quad \dots\dots 14$$

เมื่อ

N_A คือ เลขอาโวกาโดร เท่ากับ 6.02×10^{23}

m คือ มวลของอิเล็กตรอน เท่ากับ 9.11×10^{-31} กิโลกรัม

ตัวอย่างที่ 6.2 จงหาพลังงานเฟอร์มิของโซเดียมซึ่งมีความหนาแน่น $9.7 \times 10^2 \text{ kg m}^{-3}$ ให้เลขเชิงอะตอมของโซเดียมเท่ากับ 11 มวลอะตอม 23

วิธีทำ จากสมการ 14

$$\epsilon_F = \frac{h^2}{8m\pi M} \left(3 \times 10^3 \frac{X \rho N_A}{M} \right)^{2/3}$$

โซเดียม ธาตุที่ 11 มีอิเล็กตรอนเวเลนซ์ คือ $3s^1$

$$\begin{aligned} \text{จำนวนอิเล็กตรอนที่บรรจุในแถบการนำ 1 อะตอม} &= 1 \\ \text{นั่นคือ } X &= 1 \\ \text{มวลอะตอม (M)} &= 23 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \epsilon_F &= \frac{(6.625 \times 10^{-34})^2}{8 \times 9.11 \times 10^{-31}} \left(\frac{3 \times 10^3 \times 1 \times 9.7 \times 10^2 \times 6.02 \times 10^{23}}{\pi \times 23} \right)^{2/3} \\ &= 0.603 \times 10^{-37} (2.42 \times 10^{28})^{2/3} \\ &= 0.603 \times 10^{-37} \times 8.93 \times 10^{18} \\ &= 5.06 \times 10^{-19} \text{ J.} \end{aligned}$$

ตอบ

ถ้าต้องการหาพลังงานรวมของระบบที่ประกอบด้วยเฟอร์มิออนเราจะใช้

$$\begin{aligned} E_{\text{tot}} &= \sum_1 E_i n_i \\ &= \int E dn \\ &= \int E \frac{dn}{dE} dE \end{aligned}$$

จากสมการ 12

$$\frac{dn}{dE} = \frac{\pi V (2m)^{3/2}}{h^3} E^{1/2} (e^{(E-\epsilon_F)/kT} + 1)^{-1}$$

แต่ถ้า T ต่ำมากๆ จะพบว่า

$$\frac{dn}{dE} = g(E) = \frac{8\pi V (2m^3)^{1/2}}{h^3} E^{1/2}$$

เพราะฉะนั้น

$$\begin{aligned} E_{\text{tot}} &= \int \frac{8\pi V(2m^3)^{1/2}}{h^3} E^{1/2} dE \\ &= \frac{8\pi V(2m^3)^{1/2}}{h^3} \int_0^{\epsilon_F} E^{1/2} dE \end{aligned}$$

ในปริพันธ์ จะได้

$$\frac{2}{5} \epsilon_F^{5/2}$$

เพราะฉะนั้นพลังงานรวมของระบบจะได้

$$\begin{aligned} E_{\text{tot}} &= \frac{16\pi V(2m^3)^{1/2}}{5 h^3} \epsilon_F^{5/2} \\ &= \frac{1}{5} \frac{(8m)^{3/2}}{h^3} \pi V \epsilon_F^{5/2} \\ &= \frac{3N\pi V}{5h^3} \frac{(8m)^{3/2}}{3N} \epsilon_F^{5/2} \\ &= \frac{3}{5} N \left[\frac{h^3}{(8m)^{3/2}} \left(\frac{3N}{\pi V} \right)^{-1} \right]^{-3/2} \epsilon_F^{5/2} \\ E_{\text{tot}} &= \frac{3}{5} N \left[\frac{h^3}{\pi V} \left(\frac{3N}{\pi V} \right)^{2/3} \right]^{-3/2} \epsilon_F^{5/2} \\ &= \frac{3}{5} N (\epsilon_F)^{-3/2} \epsilon_F^{5/2} = \frac{3}{5} N \epsilon_F \quad \dots\dots 15 \end{aligned}$$

นี่คือ พลังงานที่ต่ำที่สุดของระบบเฟอร์มิออนจำนวน N ที่อุณหภูมิต่ำมากๆ และจะมีพลังงานเฉลี่ยเป็น

$$\bar{E} = \frac{E}{N} = \frac{3}{5} \epsilon_F \quad \dots\dots 16$$

ตัวอย่างที่ 6.3 จงหาพลังงานจลน์ที่อุณหภูมิต่ำๆ ของนิวคลีออน (nucleons) ในนิวเคลียสหนึ่งๆ โดยสมมุติว่ามีเฟอร์มิออนเพียง 2 ชนิดคือ นิวตรอนกับโปรตอน

วิธีทำ จากสมการ 15

$$\begin{aligned} E_{\text{tot}} &= \frac{3}{5} N \epsilon_F \\ &= \frac{3}{5} N \frac{h^2}{8m} \left(\frac{3N}{V} \right)^{2/3} \\ &= \frac{3}{40} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{2/3} \frac{h^2}{m} \frac{N^{5/3}}{V^{2/3}} \end{aligned}$$

กรณีนี้ให้นิวเคลียสมีอนุภาค 2 ชนิดคือ

นิวตรอนมีจำนวน N มีปริมาตร V

โปรตอนมีจำนวน Z (คือเลขอะตอม) มีปริมาตร V

ถ้าไม่คำนึงถึงว่ามวลของโปรตอนกับนิวตรอนนั้นแตกต่างกันเล็กน้อย จะได้

พลังงานจลน์รวมของนิวคลีออน จะเป็น

$$\begin{aligned} E_{\text{Ktot}} &= E_{\text{Kneutron}} + E_{\text{Kproton}} \\ &= \frac{3}{40} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{2/3} \frac{h^2}{m} \frac{N^{5/3}}{V^{2/3}} + \frac{3}{40} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{2/3} \frac{h^2}{m} \frac{Z^{5/3}}{V^{2/3}} \\ &= \frac{3}{40} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{2/3} \frac{h^2}{m} \left(\frac{N^{5/3} + Z^{5/3}}{V^{2/3}} \right) \quad \dots\dots 17 \end{aligned}$$

สมมุติว่านิวเคลียสมีรูปทรงกลม จะมีปริมาตร เป็น

$$\begin{aligned} V &= \frac{4}{3} \pi R^3 \\ &= \frac{4}{3} \pi A r_0^3 \end{aligned}$$

เมื่อ

A คือ เลขเชิงมวล (mass number)

r_0 คือ ค่าคงตัว มีค่าเท่ากับ 1.4×10^{-15} เมตร

$$V^{2/3}(\pi) = A \left(\frac{4}{3} r_0 \right)^{2/3}$$

แทนลงในสมการ 17

$$K_{\text{tot}} = \frac{3}{40} \left(\frac{9}{\pi^2} \right)^{2/3} \frac{h^2}{m r_0^2} \frac{N^{5/3} + Z^{5/3}}{A^{2/3}}$$

ให้

$$c = \frac{3}{40} \left(\frac{9}{\pi^2} \right)^{2/3} \frac{h^2}{m r_0^2} = 3.74 \times 10^{-12} \text{ J}$$

นั่นคือ

$$K_{\text{tot}} = c \left(\frac{N^{5/3} + Z^{5/3}}{A^{2/3}} \right) \dots 18$$

แต่ว่า ความหมายของเลขเชิงมวล A นั้น

$$A = N + Z$$

ให้

$$D = N - Z$$

$$N = \frac{1}{2}(A + D) = \frac{A}{2} \left(1 + \frac{D}{A} \right)$$

$$Z = \frac{1}{2}(A - D) = \frac{A}{2} \left(1 - \frac{D}{A} \right)$$

$$N^{5/3} = \left(\frac{A}{2} \right)^{5/3} \left(1 + \frac{D}{A} \right)^{5/3}$$

$$Z^{5/3} = \left(\frac{A}{2} \right)^{5/3} \left(1 - \frac{D}{A} \right)^{5/3}$$

$$N^{5/3} + Z^{5/3} = \left(\frac{A}{2} \right)^{5/3} \left[\left(1 + \frac{D}{A} \right)^{5/3} + \left(1 - \frac{D}{A} \right)^{5/3} \right]$$

แทนลงในสมการ 18 จะได้

$$K_{\text{tot}} = \left(\frac{1}{2} \right)^{5/3} c A \left[\left(1 + \frac{D}{A} \right)^{5/3} + \left(1 - \frac{D}{A} \right)^{5/3} \right] \dots 19$$

จากการขยายทวินาม (binomial expansion)

$$\left(1 + \frac{D}{A}\right)^{5/3} = 1 + \frac{5D}{3A} + \frac{5}{9} \left(\frac{D}{A}\right)^2 + \dots$$

$$\left(1 - \frac{D}{A}\right)^{5/3} = 1 - \frac{5D}{3A} + \frac{5}{9} \left(\frac{D}{A}\right)^2 - \dots$$

สมการ 19 จะเป็น

$$\begin{aligned} K_{\text{tot}} &= 2^{-5/3} cA \left[2 + \frac{10}{9} \left(\frac{D}{A}\right)^2 + \dots \right] \\ &= 2^{-2/3} cA + 2^{-2/3} \frac{5}{9} c \frac{(N-Z)^2}{A} + \dots \quad 20 \end{aligned}$$

สมการ 20 แสดงถึงพลังงานจลน์รวมของนิวคลีออน โดยเทอมแรกคือ

$$2^{-2/3} cA$$

เป็นพลังงานที่เกิดจากอนุภาครวมทั้งหมด

ส่วนเทอมที่สองคือ

$$2^{-2/3} c \frac{(N-Z)^2}{A}$$

เป็นพลังงานที่เกิดจากผลต่างของจำนวนนิวตรอนกับโปรตอน **ตอบ**

3.2 แก๊สอุดมคติ

จากการใช้สถิติของแมกซ์เวลล์ – โบลต์ซมันน์อธิบายการแจกแจงแก๊สอุดมคติโดยไม่คำนึงถึงค่าการสปิน แต่ยังมีแก๊สอุดมคติบางชนิดก็สามารถอธิบายได้ด้วยสถิติเฟอร์มี-ดิแรก เช่น แก๊สไฮโดรเจนอะตอมเดี่ยว ซึ่งมีสปินเท่ากับ $\frac{1}{2}$ กรณีนี้ α อาจจะเป็นบวกหรือลบก็ได้ นั่นคือ

$$\alpha > 0 \quad \text{หรือ} \quad \alpha < 0 \quad \text{ก็ได้}$$

จากสมการ 15 เรามีพลังงานรวมของระบบเป็น

$$E_{\text{tot}} = \frac{3}{5} N \epsilon_F$$

แต่ว่าในความสัมพันธ์หลักมูลของสมบัติทางอุณหพลศาสตร์ในบทที่ 1.

$$dE = TdS - pdV$$

ในกระบวนการที่เอนโทรปีคงตัว (S คงตัว) $dS = 0$ จะมี

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S = -p$$

พลังงานภายใน E ในวิชาอุณหพลศาสตร์กับพลังงานรวมของระบบ (E_{tot}) คือ ค่าเดียวกัน นั่นคือ

$$\begin{aligned} p &= - \left(\frac{\partial E_{\text{tot}}}{\partial V} \right)_S \\ &= - \frac{3}{5} N \left(\frac{\partial \epsilon_F}{\partial V} \right)_S \end{aligned} \quad \dots\dots 21$$

จากสมการ 13

$$\begin{aligned} \epsilon_F &= \frac{h^2}{8m\pi^2} \left(\frac{3N}{V} \right)^{2/3} \\ \ln \epsilon_F &= \left[\ln \frac{h^2}{8m} + \frac{2}{3} \ln \frac{3N}{V} \right] - \frac{2}{3} \ln V. \end{aligned}$$

ค่า h, m, N คงตัว จึงให้

$$\begin{aligned} \ln \frac{h^2}{8m} + \frac{2}{3} \ln \frac{3N}{V} &= C \\ \ln \epsilon_F &= C - \frac{2}{3} \ln V \\ \frac{\partial}{\partial V} (\ln \epsilon_F) &= - \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{2}{3} \ln V \right) \\ \frac{1}{\epsilon_F} \frac{\partial \epsilon_F}{\partial V} &= - \frac{2}{3} \frac{1}{V} \end{aligned}$$

แทนลงในสมการ 21 จะได้

$$\begin{aligned}
 p &= -\frac{3}{5} N \left(-\frac{2}{3} \frac{\epsilon_F}{V} \right) \\
 &= \frac{2}{5} \frac{N}{V} \epsilon_F \quad \dots\dots 22
 \end{aligned}$$

นี่คือ ความดันของแก๊สเฟอร์มีออนอุดมคติ (ideal fermion gases) เป็นความดันของแก๊สที่อุณหภูมิ 0 K จึงเป็น zero – point pressure ของเฟอร์มีออน แต่ถ้าอุณหภูมิไม่ใช่ 0 K ค่าความดันจะขึ้นอยู่กับค่า α ว่าเป็นบวกหรือลบ

ถ้า α เป็นบวก คือที่อุณหภูมิสูงๆ ค่าความดันจะมากคือ

$$p = \frac{kNT}{V} \left(1 + \frac{1}{2^{5/2}} \frac{N}{Q} \dots\dots\dots \right)$$

แต่ถ้า α เป็นลบคือที่อุณหภูมิต่ำๆ ค่าความดันจะน้อยลงคือ

$$p = \frac{2}{5} \frac{N}{V} \epsilon_F \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\epsilon_F} \right)^2 - \dots\dots\dots \right]$$

ถ้าจะหาค่าศักย์เคมี (chemical potential, μ) ของแก๊สเฟอร์มีออนอุดมคติ ก็จะใช้ศักย์เคมีแทนพลังงานเฟอร์มีในสมการ 12 จะเป็น

$$\begin{aligned}
 \frac{dn}{dE} &= \pi^2 V \frac{(2m^3)^{1/2}}{h^3} \frac{E^{1/2}}{e^{(\mu - E)/kT} + 1} \\
 dn &= \pi^2 V \frac{(2m^3)^{1/2}}{h^3} \frac{E^{1/2}}{e^{(\mu - E)/kT} + 1} dE
 \end{aligned}$$

แต่ว่า

$$\int_0^\infty dn = N \quad (\text{จำนวนอนุภาคทั้งหมด})$$

เพราะฉะนั้น

$$N = \pi^2 V \frac{(2m^3)^{1/2}}{h^3} \int_0^\infty \frac{E^{1/2}}{e^{(\mu - E)/kT} + 1} dE \quad \dots\dots 23..$$

ปัญหาอยู่ที่การหาค่าปริพันธ์ในสมการ 23 คือ

$$I = \int_0^\infty \frac{E^{1/2}}{e^{(E - \mu)/kT} + 1} dE \quad \dots\dots 24$$

ซึ่งมีผู้เสนอวิธีการไว้หลายแนว อาทิ

- วินสโตก (Robert Weinstock) ใช้การขยายของเทเลอร์ (Taylor expansion) เทอม $e^{(E-\mu)/kT} + 1$ แล้วทำการการปริพันธ์ทีละเทอม (Weinstock, 1969, pp.1273-1279)
- แอเบอร์ก (Sven Aberg) ใช้การขยายสัมประสิทธิ์แล้วการปริพันธ์ด้วย ฟังก์ชันบีตา (β - function) (Aberg, 1983, pp.1422-1424)
- คีส (E.Kiess) ใช้วิธีการขยายวินามที่เทอม $e^{(E-\mu)/kT}$ โดยเริ่มจากจำนวนอนุภาคทั้งหมด จะต้องคงที่เมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนไป (Kiess, 1987, pp.1006-1007) นั่นคือ

$$\left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_V = 0$$

เพราะฉะนั้นสมการ 23 จะเป็น

$$\begin{aligned} 0 &= \pi \frac{\partial}{\partial T} \left[8 \frac{(2m^3)^{1/2}}{h^3} \int_0^\infty \frac{E^{1/2} dE}{e^{(E-\mu)/kT} + 1} \right]_V \\ &= \frac{8\pi V (2m^3)^{1/2}}{h^3} \int_0^\infty \frac{E^{1/2} e^{-(E-\mu)/kT}}{(e^{(E-\mu)/kT} + 1)^2} \times \frac{1}{kT} \left\{ T \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{V,N} + E \right\} dE \end{aligned}$$

ให้

$$X = \frac{(E-\mu)}{kT}$$

$$E-\mu = xkT$$

$$E = xkT + \mu$$

$$dE = kT dx$$

จะได้ปริพันธ์สมการ 24 เป็น

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\mu + kT}{kT} \int_{-\mu/kT}^\infty \frac{e^{x\mu}}{(e^x + 1)^2} \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu + kTx}{kT} \right) \right\} \frac{dx}{kT^2} \\ &= \int_{-\mu/kT}^\infty \frac{e^{x\mu}}{(e^x + 1)^2} (\mu + kTx)^{1/2} \left[\left(\frac{\partial}{\partial T} \right)_{V,N} + kx \right] dx \quad \dots\dots 25 \end{aligned}$$

โดยที่ศักร์เคมีสามารถเขียนเป็นอนุกรมของอุณหภูมิได้เป็น

$$\mu = \epsilon_F + a_2 T^2 + a_4 T^4 + a_6 T^6 + \dots\dots 26$$

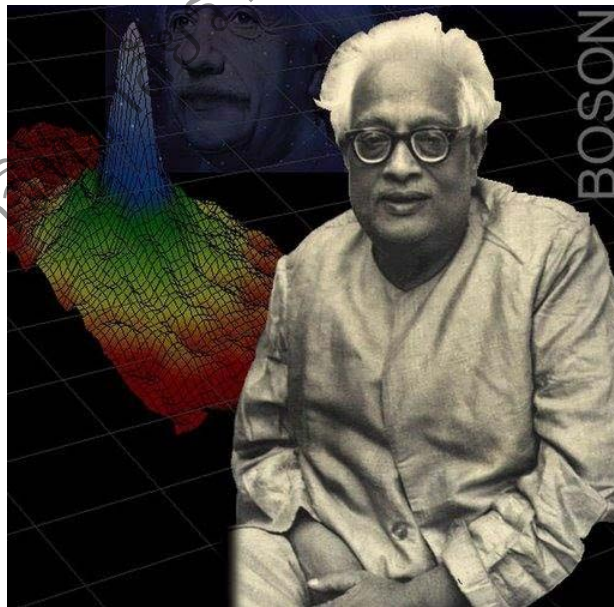
เมื่อ

a_2, a_4, a_6 เป็นสัมประสิทธิ์ซึ่งสามารถหาค่าออกมาได้ โดยเทียบกับการขยายทวินามในปริพันธ์ของสมการ 25 ก็ได้

$$\mu = \epsilon_F \left[1 - \frac{1}{12} \left(\frac{\pi kT}{\epsilon_F} \right)^2 - \frac{1}{80} \left(\frac{\pi kT}{\epsilon_F} \right)^4 - \frac{247}{25,920} \left(\frac{\pi kT}{\epsilon_F} \right)^6 \dots \right] \dots 27$$

4. กฎการแจกแจงของโบส – ไอน์สไตน์ (Bose – Einstein Distribution Law)

ระบบที่ประกอบด้วยอนุภาคต่างๆ ถ้าพวกอนุภาคเหล่านี้เป็นอนุภาคที่มีโครงสร้างเหมือนกันไม่สามารถจำแนกได้ว่าเป็นคนละอนุภาคกันได้และไม่เป็นไปตามหลักกีดกันของเพาลี นั่นคือในสถานะควอนตัมหนึ่งไม่จำกัดว่าจะต้องมีอนุภาคจำนวนเท่าใด ฟังก์ชันคลื่นที่อธิบายระบบนี้เป็นฟังก์ชันสมมาตร (symmetric wave function) เราเรียกอนุภาคพวกนี้ว่า โบซอน (bosons) ให้เกียรติแก่เสถียรทรา นาด โบส (S.N. Bose) ชาวอินเดียซึ่งศึกษาการแจกแจงอนุภาคชนิดนี้ไปตามสถานะต่างๆ



Satyendra Bose

โบสได้สมมุติให้ ขอบเขตของปริภูมิเฟสมีค่า h^3 แล้วนำไปอนุมาณค่าสัมประสิทธิ์ $\frac{8\pi V^2}{c^3}$ ในกฎของพลังค์ ต่อมาไอน์สไตน์ (A. Einstein) นำมาใช้หาการแจกแจงที่สถานะสมดุลสำหรับแก๊สอุดมคติ เกิดเป็นกฎการแจกแจงของโบส-ไอน์สไตน์ขึ้น อนุภาคโบซอนพวกนี้จะมีสปินเป็นจำนวนเต็ม (คือ 0, 1, 2 ...) เช่น นิวเคลียสฮีเลียม แมซอน แก๊สไฮโดรเจน เป็นต้น

การอนุมาณสถิติชนิดนี้เหมือน ๆ กับสถิติเฟอร์มี - ดิแรก ที่ผ่านมา คือ ความน่าจะเป็นหลัก (g_i) คิดจากจำนวนสภาพซ้อนสถานะของแต่ละระดับพลังงาน นั่นคือที่ระดับพลังงานที่ i มีพลังงาน E_i จะมีจำนวนสถานะเท่ากับ g_i ในการบรรจุอนุภาคจำนวน n_i อนุภาคลงในสถานะต่างๆ ทั้งหมด g_i โดยไม่จำกัดจำนวน (แสดงว่าสถานะหนึ่งจะสามารถมีอนุภาคเข้าบรรจุได้ตั้งแต่ 0, 1,จนกระทั่งถึง n_i อนุภาค) เราสามารถหาวิธีการได้ดังนี้

สมมุติว่า มีอนุภาคที่มีโครงสร้างเหมือนกันและไม่สามารถจำแนกได้ว่าเป็นคนละอนุภาคกันจำนวน 2 อนุภาค ให้เป็น A บรรจุในสถานะจำนวน 4 สถานะ จำนวนวิธีการบรรจุก็จะเป็นดังตารางที่ 6.2

ตารางที่ 6.2 การบรรจุอนุภาคที่เหมือนกันทุกประการ 2 อนุภาคลงในสถานะ 4 สถานะ

วิธีที่	สถานะที่ 1	สถานะที่ 2	สถานะที่ 3	สถานะที่ 4
1	AA	-	-	-
2	-	AA	-	-
3	-	-	AA	-
4	-	-	-	AA
5	A	A	-	-
6	A	-	A	-
7	A	-	-	A
8	-	A	A	-
9	-	A	-	A
10	-	-	A	A

จะเห็นว่า การบรรจุอนุภาคตามตารางที่ 6.2 นี้ เหมือนกับว่า มีอนุภาคจำนวน 2 อนุภาค รวมถึงสิ่งแบ่งกันสถานะจำนวน 3 สิ่ง (หรือ 4 - 1) วิธีการบรรจุอนุภาคทั้ง 2 นี้ จึงเหมือนกับการนำเอา

อนุภาคทั้ง 2 และสิ่งแบ่งกันทั้ง 3 มาเรียงสับเปลี่ยนกัน (permutation) ได้วิธีสลับเรียงทั้งหมดจะเป็น $(2+3)!$ หรือ $(2+4-1)!$ วิธีแต่ว่าอนุภาคทั้งสองนี้เหมือนกันจนไม่สามารถระบุได้ว่าเป็นคนละอนุภาคกัน จะต้องมียวิธีสลับเรียงจำนวน $2!$ วิธีที่ซ้ำกัน และสิ่งแบ่งกันทั้ง 3 ก็เหมือนกันจะมีจำนวนวิธีสลับเรียงที่ซ้ำกัน $3!$ วิธี จึงได้วิธีการบรรจุเป็น

$$\frac{(2+3)!}{2!3!} = \frac{5!}{2!3!} = 10 \text{ วิธี}$$

เพราะฉะนั้นการบรรจุอนุภาคที่เหมือนกันจนไม่สามารถระบุได้ว่าเป็นคนละอนุภาคกันจำนวน n_i อนุภาคลงในสถานะจำนวน g_i สถานะ ก็จะมีวิธีการบรรจุเป็น

$$\frac{(n_i+g_i-1)!}{n_i!(g_i-1)!} \quad \text{วิธี}$$

จำนวนวิธีทั้งหมดของการบรรจุอนุภาคที่เหมือนกันจนไม่สามารถระบุได้ว่าเป็นคนละอนุภาคกันจำนวน n_1, n_2, n_3, \dots ลงในระดับพลังงานที่มีค่าพลังงาน E_1, E_2, E_3, \dots แต่ละระดับพลังงานมีจำนวนสถานะเป็น g_1, g_2, g_3, \dots จะเป็น

$$\begin{aligned}
 P &= \frac{(n_1+g_1-1)!}{n_1!(g_1-1)!} \times \frac{(n_2+g_2-1)!}{n_2!(g_2-1)!} \times \dots \\
 &= \prod \frac{(n_i+g_i-1)!}{n_i!(g_i-1)!} \quad \dots\dots\dots 28 \\
 \ln P &= \ln \frac{(n_1+g_1-1)!}{n_1!(g_1-1)!} + \ln \frac{(n_2+g_2-1)!}{n_2!(g_2-1)!} + \dots\dots\dots \\
 &= \sum_i \left[\ln \frac{(n_i+g_i-1)!}{(n_i!(g_i-1)!)} \right]
 \end{aligned}$$

ใช้สูตรสเตอร์ลิง ก็จะได้

$$\begin{aligned}
 \ln P &= \sum_i [(n_i+g_i-1)\ln(n_i+g_i-1) - n_i \ln n_i - (g_i-1)\ln(g_i-1)] \quad \dots\dots\dots 29 \\
 d(\ln P) &= \sum_i [\ln(n_i+g_i-1) - \ln n_i] dn_i \\
 &= -\sum_i [-\ln(n_i+g_i-1) + \ln n_i] dn_i \\
 -d(\ln P) &= \sum_i [-\ln(n_i+g_i-1) + \ln n_i] dn_i
 \end{aligned}$$

สำหรับ ความน่าจะเป็นที่มากที่สุดจะมี $d(\ln P) = 0$ นั่นคือ

$$\sum_i [-\ln(n_i + g_i - 1) + \ln n_i] dn_i = 0 \quad \dots\dots\dots 30$$

จากเงื่อนไข 2 ประการ ในบทที่ 4

$$\sum_i dn_i = 0$$

$$\sum_i E_i dn_i = 0$$

เพิ่มตัวคูณลากรองจ์ α และ β เข้าไปเช่นกัน จะได้

$$\sum_1 \alpha dn_i = 0 \quad \dots\dots\dots 31$$

$$\sum_1 \beta E_i dn_i = 0 \quad \dots\dots\dots 32$$

บวกสมการ 30, 31 และ 32 เข้าด้วยกัน

$$\sum_i [-\ln(n_i + g_i - 1) + \ln n_i + \alpha + \beta E_i] dn_i = 0$$

dn แปรค่าอย่างไม่เจาะจง หมายความว่า

$$-\ln(n_i + g_i - 1) + \ln n_i + \alpha + \beta E_i = 0$$

แต่ว่า $n_i + g_i \geq 1$

$$-\ln(n_i + g_i) + \ln n_i + \alpha + \beta E_i = 0$$

$$\ln \frac{n_i}{n_i + g_i} = -(\alpha + \beta E_i)$$

$$\frac{n_i}{n_i + g_i} = e^{-(\alpha + \beta E_i)}$$

$$\frac{n_i + g_i}{n_i} = e^{(\alpha + \beta E_i)}$$

$$1 + \frac{g_i}{n_i} = e^{(\alpha + \beta E_i)}$$

$$\frac{n_i}{g_i} = (e^{\alpha + \beta E_i} - 1)^{-1}$$

$$n_1 = g_1 (e^{\alpha + \beta E_1} - 1)^{-1}$$

$$n_i = \frac{g_i}{(e^{\alpha + \beta E_i} - 1)} \dots\dots\dots 33$$

นี่คือ กฎการแจกแจงของโบส – ไอน์สไตน์ ซึ่ง

$$\beta = \frac{1}{kT}$$

ส่วน α ต้องมีค่าเป็นบวก หาได้จากเงื่อนไข

$$\sum_i n_i = N$$

5. การใช้กฎการแจกแจงของโบส – ไอน์สไตน์

กฎการแจกแจงของโบส – ไอน์สไตน์สามารถใช้กับระบบอนุภาคไม่เป็นไปตามหลักกีดกันของเพาลี อาทิ แก๊สโฟตอน แลตทิซในของแข็ง แก๊สอุดมคติ

5.1 แก๊สโฟตอน (The Photon Gases)

การประยุกต์ที่สำคัญที่สุดของสถิติโบส – ไอน์สไตน์ คือ การนำไปใช้วิเคราะห์ปัญหาการแผ่รังสีของวัตถุดำ (black body radiation) กล่าวคือ เป็นการศึกษารังสีแม่เหล็กไฟฟ้าที่ถูกจับไว้ในโพรง (cavity) และอยู่ในสมดุลอุณหภาพ (thermal equilibrium) กับอะตอมต่างๆ ของผนังโพรงนั้น โดยอะตอมเหล่านี้จะมีการดูดกลืนและคายรังสีตลอดเวลา จนกระทั่งเมื่อถึงจุดสมดุล อัตราการดูดกลืนกับการคายออกจะเท่ากัน เราจะพบว่า พลังงานรังสีจากวัตถุดำจะมีค่าหนึ่งที่มีความถี่หนึ่งเสมอ ความเข้มของรังสีจะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิของผนังโพรงเท่านั้น ไม่ขึ้นอยู่กับชนิดของวัตถุที่เป็นผนังโพรง

ทฤษฎีควอนตัมกำหนดไว้ว่า เมื่อรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าทำอันตรกิริยากับสสารมันจะแสดงพฤติกรรมเหมือนกับประกอบกับอนุภาคที่เรียกว่า โฟตอน โดยที่แต่ละโฟตอนจะมีโมเมนตัมเป็น

$$p = mc = \frac{h}{\lambda}$$

และมีพลังงาน

$$E = h\nu$$

สมมุติว่า โฟตอนเหล่านี้มีพฤติกรรมเหมือนแก๊ส ที่เรียกว่า **แก๊สโฟตอน** ซึ่งไม่ทำอันตรกิริยากัน แต่จะทำกับอะตอมผนังของโพรงเท่านั้น เนื่องจากโฟตอนต่าง ๆ นั้นเราไม่สามารถจำแนกได้ว่า โฟตอนหนึ่งเป็นคณะโฟตอนกับอีกโฟตอนหนึ่ง ที่ความถี่หนึ่ง ๆ ของรังสี จึงอาจมีความเข้ม (intensity) ไม่คงที่ นั่นหมายความว่า ไม่สามารถจำกัดให้โฟตอนต่าง ๆ มีพลังงานเท่ากันทั้งหมดได้ เราจึงพิจารณาว่า โฟตอนเป็นอนุภาคโบซอน

เมื่อจำนวนโฟตอนไม่คงที่ นั่นคือ

$$\sum_i dn_i \neq 0$$

ดังนั้นจากเงื่อนไข

$$\sum_i \alpha dn_i = 0$$

แสดงว่า

$$\alpha = 0$$

กฎการแจกแจงของโบส-ไอน์สไตน์ ในสมการ 33

$$n_i = \frac{g_i}{(e^{\beta E_i} - 1)}$$

พิจารณาเปรียบเทียบขนาดของโพรงกับความยาวคลื่นของรังสีภายในโพรงจะพบว่า ขนาดของโพรงใหญ่มากแต่มีความยาวคลื่นน้อยมาก จนทำให้สเปกตรัมของพลังงานโฟตอนมีลักษณะต่อเนื่องกันไป จึงใช้ $g(E)dE$ แทน g_i นั่นคือ

$$dn = \frac{g(E)dE}{(e^{E/KT} - 1)} \dots\dots\dots 34$$

แต่พลังงานของโฟตอนหนึ่ง ๆ เป็น $E = hv$ ดังนั้น

$$g(E)dE = g(V)dV$$

ซึ่ง $g(V)dV$ คือ จำนวนของ modes ของการสั่นในช่วงความถี่ dV ซึ่งมีพลังงาน dE

สมมติว่า แก๊สโฟตอนไม่เกิดอันตรกิริยากัน แต่ละโฟตอนจะมีแต่พลังงานจลน์เท่านั้น พลังงานรวม (E) จึงเป็น

$$E = \frac{p^2}{2m}$$

แต่โมเมนตัมของโฟตอน (p)

$$p = \frac{h}{\lambda} = \frac{hc}{\nu}$$

$$E = \frac{h^2 c^2}{2m\nu^2}$$

$$dE = \frac{h^2 c}{m\nu^2} d\nu$$

และ

$$E^{1/2} = \frac{h\nu}{(2m)^{1/2} c}$$

จากการหาจำนวนสถานะในบทที่ 2

$$\begin{aligned} g(E)dE &= \frac{4\pi V}{h^3} (2m^3)^{1/2} E^{1/2} dE \\ &= \frac{4\pi V}{h^3} (2m^3)^{1/2} \times \frac{h\nu}{(2m)^{1/2} c} \times \frac{h^2 c}{m\nu^2} d\nu \\ &= \frac{4\pi V}{c^3} \nu^2 d\nu \end{aligned}$$

แต่ว่าคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าเป็นคลื่นตามขวาง (transverse wave) มีทิศทางเสรีของการเกิดโพลาไรซ์ได้ 2 ทิศทาง จะต้องคูณด้วย 2 จึงได้

$$g(E)dE = \frac{8\pi V}{c^3} \nu^2 d\nu \quad \dots\dots\dots 35$$

แทนลงในสมการ 34 จะเป็น

$$dn = \frac{8\pi V}{c^3 (e^{h\nu/kT} - 1)} \nu^2 d\nu \quad \dots\dots\dots 36$$

เนื่องจาก แต่ละโฟตอนมีพลังงานเป็น $h\nu$ และโฟตอนมีจำนวนเป็น dn จะมีความถี่อยู่ในช่วง $d\nu$ พลังงานรวมจึงเป็น $h\nu dn$ หรือคิดเป็นพลังงานใน 1 หน่วยปริมาตรจะเป็น

$$\frac{h\nu}{V} dn$$

ให้

$E(\nu)$ เป็นการแจกแจงความหนาแน่นของพลังงานในช่วงความถี่ $d\nu$ นั่นคือ พลังงานของรังสีใน 1 หน่วยความถี่ ที่อยู่ในช่วง ν กับ $\nu + d\nu$ ดังนั้น

$$\begin{aligned} E(\nu) &= \frac{h\nu}{V} dn \\ &= \frac{h\nu}{V} \times \frac{8\pi\nu^2}{c^3 (e^{h\nu/kT} - 1)} \\ &= \frac{8\pi\nu^3}{c^3 (e^{h\nu/kT} - 1)} \dots\dots\dots 37 \end{aligned}$$

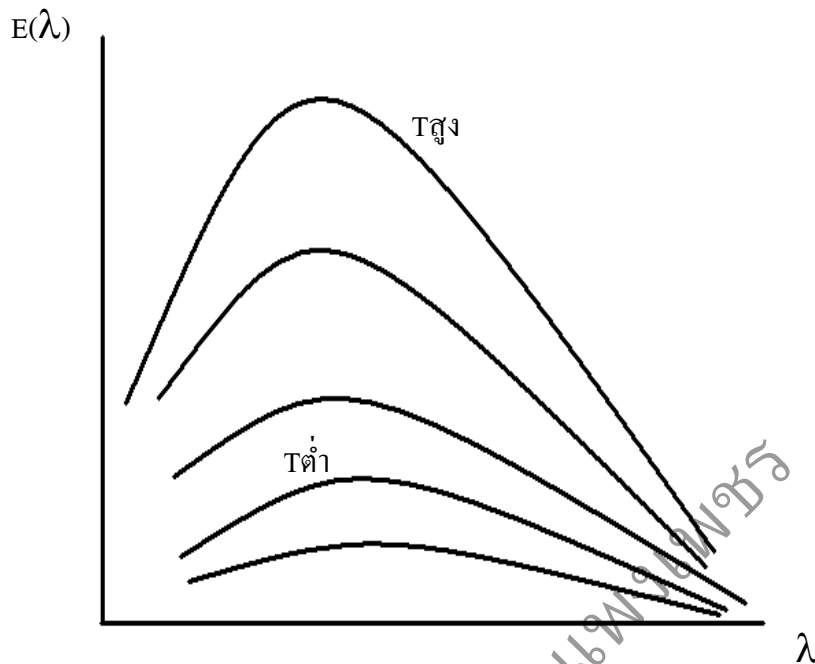
สมการนี้ คือ กฎการแผ่รังสีของพลังค์ (Planck's Radiation Law) หรือ ถ้าเขียนในรูปความยาวคลื่นโดยอาศัย

$$c = \lambda\nu$$

จะได้

$$E(\lambda) = \frac{8\pi c}{\lambda^5 (e^{hc/\lambda kT} - 1)} \dots\dots\dots 38$$

เมื่อเขียนกราฟระหว่าง $E(\lambda)$ กับ λ ของรังสี จะได้ ดังรูป 6.4



รูปที่ 6.4 ความหนาแน่นพลังงานของรังสีกับความยาวคลื่น

จะเห็นว่า จากการแจกแจงโฟตอนในระดับพลังงานต่าง ๆ ของสถิติของโบส - ไอน์สไตน์นั้น โบซอนมีความน่าจะเป็นมากที่จะมีพลังงานต่ำ คืออยู่ในสถานะพื้น ทำให้ขณะที่สสารเกิดการเปลี่ยนแปลงจะมีสมบัติทางกายภาพเปลี่ยนไป การเปลี่ยนเฟสในลักษณะนี้เรียกว่า การควบแน่นโบส - ไอน์สไตน์ (Bose - Einstein condensation) เช่น ฮีเลียมที่อุณหภูมิต่ำกว่า 2.18 K จะเป็นสารผสมระหว่างฮีเลียมเหลวกับฮีเลียมในสถานะพื้น

5.2 แลตทิซในของแข็ง

ของแข็งต่าง ๆ เกิดจากอนุภาคที่เป็นองค์ประกอบ ซึ่งอาจจะเป็นไอออน อะตอม หรือโมเลกุลมาจัดเรียงกันเป็นรูป 3 มิติมีระยะห่างกันเป็นช่วง ๆ เรียกว่า แลตทิซ (lattice) โดยมีแรงยึดเหนี่ยวกันเกิดเป็นแลตทิซผลึก (crystal lattice) อนุภาคที่ประกอบกันเป็นแลตทิซนี้มีการเคลื่อนที่ได้เพียงอย่างเดียวคือ การสั่น (vibration)

การพิจารณาการสั่นของอนุภาคที่เป็นองค์ประกอบนั้น แต่เดิมเราพิจารณาว่า เป็นการสั่นแบบอุณหภูมิภาพ (thermal vibration) โดยกำหนดให้

-ในแลตทิซหนึ่ง ๆ ทุกอะตอมจะอยู่กับที่อะตอมยกเว้นอะตอมศูนย์กลาง (central atom) ของแลตทิซจะสั่นแบบฮาร์มอนิก (harmonic oscillation)

-การกระจัด (displacement) ของการสั่นจากตำแหน่งสมดุลมีค่าน้อยมากสามารถใช้กฎของฮุก (Hooke's Law) ได้

จะได้พลังงานเฉลี่ยของแต่ละแนวของการสั่นมีค่าเป็น kT เมื่อคิดทั้ง 3 แนวทาง จะได้พลังงานรวมเฉลี่ยเป็น

$$\bar{E} = 3kT$$

หรือถ้าเป็นของแข็งจำนวน 1 โมล (N_A)

$$E = 3RT$$

ถ้าเป็นของแข็งจำนวน n โมล พลังงานรวมของการสั่นอุณหภูมิจะได้

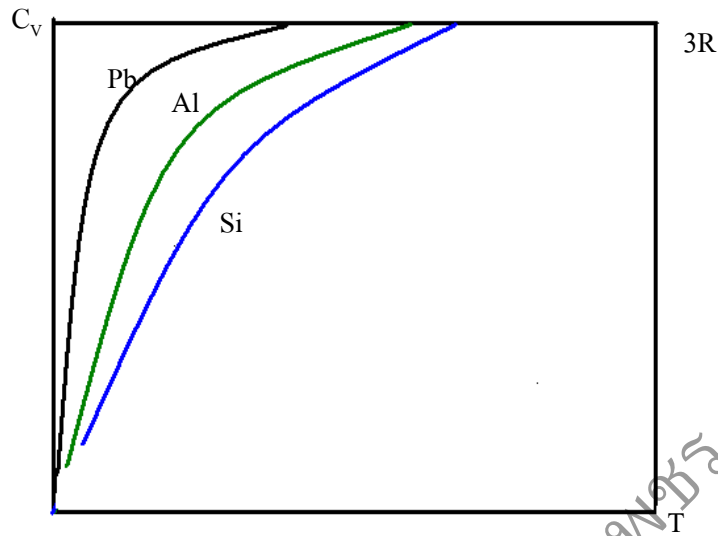
$$E = 3nRT \quad \dots\dots\dots 39$$

จากความหมายของความจุความร้อนที่กระบวนการปริมาตรคงตัว

$$C_v = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v = 3R = 24.92 \quad \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

นี่คือ กฎของดูลองและเปอติต (Dulong and Petit's Law)

แสดงว่า ความจุความร้อนของของแข็งไม่ขึ้นอยู่กับโครงสร้างของอนุภาคของแข็ง แต่ว่าจากผลการทดลองปรากฏว่า กฎนี้ใช้เฉพาะของแข็งที่อุณหภูมิสูงเท่านั้น แต่ที่อุณหภูมิต่ำ (ใกล้ 0 K) ของแข็งต่าง ๆ จะมีค่า C_v ลดลงอย่างรวดเร็ว ดังรูป 6.5



รูปที่ 6.5 ค่า C_v ที่อุณหภูมิต่างๆ ของโลหะบางชนิด

ต่อมา พ.ศ. 2450 ไอน์สไตน์ (A. Einstein) ได้พิจารณาถึงข้อผิดพลาดของค่าพลังงานเฉลี่ยจากกฎดulong - เปอติต ที่ว่า $E = kT$ นั้นไม่ถูกต้อง ค่าเฉลี่ยของพลังงานในการสั่นภายในของแข็งจะต้องคิดจากสูตรของพลังค์ คือ ทุกอะตอมมีการสั่นเป็นเสรี จะมีพลังงานเฉลี่ย

$$\bar{E} = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \dots\dots\dots 40$$

พลังงานรวม (E) ของแข็ง 1 โมล จะเป็น

$$\begin{aligned} E &= 3N_A \bar{E} \\ &= 3N_A \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \\ C_v &= \frac{\partial}{\partial T} \left(3N_A \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \right) \\ &= 3R \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 \frac{e^{h\nu/kT}}{(e^{h\nu/kT} - 1)^2} \dots\dots\dots 41 \end{aligned}$$

สมการ 41 นี้ คือ สูตรความจุความร้อนของไอน์สไตน์

จะเห็นได้ว่า กรณีที่อุณหภูมิสูงๆ มี

$$kT \gg h\nu$$

จะสามารถใช้ในการขยายของเทเลอร์

$$e^{h\nu/kT} = 1 + \frac{h\nu}{kT} + \frac{1}{2!} \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 + \dots$$

$$\approx 1 + \frac{h\nu}{kT}$$

จากสมการ 40 จะมีพลังงานเฉลี่ย

$$\bar{E} = \frac{h\nu}{1 + \frac{h\nu}{kT} - 1}$$

$$= kT$$

จะได้

$$C_v = 3R$$

เช่นเดียวกับกฎดulong – เปอติต แต่อย่างไรก็ตามพบว่า ที่อุณหภูมิต่ำมาก ๆ (น้อยกว่า 100 K) ค่า C_v ของไอน์สไตน์ในสมการ 41 ยังคลาดเคลื่อนจากผลการทดลอง

ต่อมาเดอบาย (Peter Debye) ได้พิจารณาข้อบกพร่องของแนวความคิดของไอน์สไตน์เกี่ยวกับของแข็งพบว่า เป็นเพราะว่าไอน์สไตน์จำกัดว่า การสั่นของอนุภาคในของแข็งแต่ละอนุภาคเป็นเสรีต่อกันจึงใช้สูตรของพลังค์มาอนุมาน แต่ตามความจริงแล้วอนุภาคต่าง ๆ ในของแข็งอยู่ใกล้กันมากมีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอนุภาคแข็งแรงมาก เมื่ออนุภาคใดอนุภาคหนึ่งเกิดการสั่นก็จะส่งผลให้อนุภาคอื่น ๆ สั่นไปด้วยทั่วทั้งก้อนโลหะ การสั่นแบบนี้เราเรียกว่า การสั่นแลตทิซ (lattice vibration) และให้การสั่นแบบนี้เป็นแบบฮาร์มอนิก มีความถี่เชิงมุม (ω) ของการสั่นเป็น

$$\omega = 2\pi\nu$$

ของแข็งแต่ละชนิดจะมีความถี่สูงสุดของการสั่นเรียกว่า cut off frequency (ν_0)

พลังงานของการสั่นแต่ละ mode ในของแข็งมีค่าเป็นพหุคูณของ $h\omega$ (หรือ $1 h\nu$) คือ 1 ควอนตัม แสดงว่า พลังงานของการสั่นในของแข็งจะคล้าย ๆ กับพลังงานของรังสีแม่เหล็กไฟฟ้า พลังงานจากการสั่นของแลตทิซในของแข็งที่มีค่า 1 ควอนตัม เราเรียกว่า โฟนอน (phonon) (ซึ่งพลังงานของรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีค่า 1 ควอนตัม เรียกว่า โฟตอน)

การสั่นของแลตทิซในของแข็งจะเกิดเป็นคลื่นแบบคลื่นนิ่ง (standing waves) ที่เป็นคลื่นหยุ่น (elastic waves) เคลื่อนที่ไปในของแข็งนั้น ความเร็วของการเคลื่อนที่ของคลื่นคือ ความเร็วของเสียงในของแข็งนั้น ๆ นั่นเอง คลื่นหยุ่นในของแข็งนั้นมี 2 ชนิด คือ

1). คลื่นหยุ่นตามยาว (longitudinal elastic wave) ซึ่งมีความเร็วเป็น V_l

2). คลื่นหยุ่นตามขวาง (transverse elastic wave) ซึ่งมีความเร็วเป็น V_t

ในการหาจำนวน modes ของการสั่นที่มีความถี่ระหว่าง V กับ $V + dV$ นับเป็น $g(V)dV$ โดยแยกจำนวน modes ของคลื่นทั้ง 2 ชนิดนี้ออกจากกันคือ

กรณีคลื่นหยุ่นตามขวาง จะใช้สมการ

$$g(V)dV = \frac{8\pi V}{c^3} V^2 dV$$

แต่กรณีนี้ ความเร็วของคลื่นเป็นความเร็วของโฟนอนไม่ใช่โฟตอนจึงใช้ v_t แทน c จะได้

$$g_t(V)dV = \frac{8\pi V}{v_t^3} V^2 dV \dots\dots\dots 42$$

ส่วนคลื่นหยุ่นตามยาวมีระดับขั้นเสรีเพียง 1 เท่านั้นจึงมีจำนวน modes เป็นครึ่งหนึ่งของคลื่นหยุ่นตามขวาง จะได้

$$g_l(V)dV = \frac{4\pi V}{v_l^3} V^2 dV \dots\dots\dots 42$$

จำนวน modes รวมของการสั่นจึงเป็น

$$\begin{aligned} g(V)dV &= g_t(V)dV + g_l(V)dV \\ &= 4\pi V \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) V^2 dV \dots\dots\dots 43 \end{aligned}$$

ในของแข็ง 1 จำนวน modes ของการสั่นจำพิจารณาจากพิกัดตำแหน่งของอะตอม นั่นคือ อะตอมหนึ่ง จะมีพิกัดตำแหน่งเท่ากับ 3 ถ้าของแข็งมี N อะตอมจะมีพิกัดตำแหน่งเท่ากับ $3N$ หมายความว่าจำนวน modes เสรี (independent modes) ทั้งหมดจะเป็น $3N$ และการหาจำนวน modes ทั้งหมดเราหาได้จากการปริพันธ์ $g(V) dV$ ตั้งแต่ความถี่ 0 ถึง cut off frequency (V_0) นั่นคือ

$$\begin{aligned} 3N &= \int_0^{V_0} g(V)dV \\ &= \int_0^{V_0} 4\pi V \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) V^2 dV \\ 4\pi V \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) &= \frac{9N}{V_0^3} \end{aligned}$$

แทนลงในสมการ 43

$$g(V)dV = \frac{9N}{V_0^3} V^2 dV \dots\dots\dots 44$$

จะเห็นว่า การสั่นแลตทิซในของแข็งตามทฤษฎีของเดอบายจะมีพลังงานประกอบด้วยโฟตอนต่าง ๆ และโฟตอนก็มีลักษณะเป็นอนุภาคที่เหมือนกันจนไม่สามารถระบุได้ว่า เป็นคนละอนุภาคกัน จึงใช้กฎการแจกแจงของโบส-ไอน์สไตน์หาการแจกแจงของโฟนอนตามสถานะการกัต่าง ๆ แต่ละจำนวนโฟนอนในสถานะหนึ่ง ๆ ไม่คงที่เช่นเดียวกับโฟตอน ดังนั้น

$$\alpha = 0$$

กฎการแจกแจงจึงเป็น

$$dn = \frac{9N}{V_0^3} \frac{V^2}{e^{\frac{hV}{kT}} - 1} dV \dots\dots\dots 45$$

dn คือ จำนวนโฟนอนที่มีความถี่ในช่วง dV แต่ละโฟนอนมีพลังงานรวมของการสั่นเป็น hω หรือ hV ดังนั้นในช่วงความถี่ dV จะมีพลังงานรวมของการสั่น

$$\begin{aligned} E_{vib} &= \int_0^{V_0} hV dn \\ &= \int_0^{V_0} \frac{9N h V^3}{e^{\frac{hV}{kT}} - 1} dV \dots\dots\dots 46 \end{aligned}$$

จากความหมายของความจุความร้อน จะได้

$$\begin{aligned} C_v &= \frac{9Nh^2}{nkT^2 V_0^3} \int_0^{V_0} \frac{V^4 e^{\frac{hV}{kT}}}{(e^{\frac{hV}{kT}} - 1)^2} dV \\ &= \frac{9N_A h^2}{nkT^2 V_0^3} \int_0^{V_0} \frac{V^4 e^{\frac{hV}{kT}}}{(e^{\frac{hV}{kT}} - 1)^2} dV \dots\dots\dots 47 \end{aligned}$$

ให้

$$\theta_D = \frac{hV_0}{k}$$

เรียกว่า อุณหภูมิเดอบาย (Debye temperature)

และ ให้

$$x = \frac{h\nu}{kT}$$

$$V = \frac{xkT}{h}$$

$$dV = \frac{kT}{h} dx$$

จะได้ความจุความร้อน

$$C_v = \frac{9N_A (kT)^3}{(h\nu_0)^3} \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^{-x}}{(e^x - 1)^2} dx$$

$$= 9R \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^{-x}}{(e^x - 1)^2} dx \quad \dots\dots\dots 48$$

นี่คือ ความจุร้อนของเดอบาย ซึ่งเมื่อนำ ค่า C_v กับ $\frac{T}{\theta_D}$ มาเขียนกราฟ ปรากฏว่าให้ผลตรงกับ

การผลการทดลอง

ส่วนอุณหภูมิ เดอบาย () สารต่าง ๆ จะมีค่าดังตารางที่ 6.3

ตารางที่ 6.3 อุณหภูมิเดอบายของของแข็งบางชนิด

สาร	$\frac{T}{\theta_D}$ (K)	สาร	$\frac{T}{\theta_D}$ (K)
เงิน	225	เจอร์มาเนียม	366
ทองคำ	165	โซเดียม	159
เพชร	1,860	นิกเกิล	456
ทองแดง	339	แพลทินัม	229

5.3 แก๊สอุดมคติในทฤษฎีของสถิติโบส - ไอน์สไตน์

จากการวิเคราะห์พฤติกรรมของแก๊สอุดมคติด้วยสถิติของแมกซ์เวล - โบลต์ซมันน์ แต่ที่ความเป็นจริงของแก๊สอุดมคติก็สามารถใช้กลศาสตร์เชิงสถิติควอนตัมอธิบายได้และเนื่องจากโดยทั่วไปโมเลกุลของแก๊สต่างๆ มีค่าสปินไม่เป็น 0 จึงสามารถใช้สถิติของ โบส-ไอน์สไตน์ มาอธิบายได้ กรณีนี้จำนวนสถานะในช่วงพลังงาน dE เราใช้

$$g(E) dE = \frac{4\pi V}{h^3} (2m^3)^{1/2} E^{1/2} dE$$

ทำให้

$$dn = \frac{4\pi V}{h^3 (e^{\alpha+\beta E} - 1)} (2m^3)^{1/2} E^{1/2} dE$$

และใช้ฟังก์ชันแบ่งส่วนสำหรับแก๊สอุดมคติเป็น

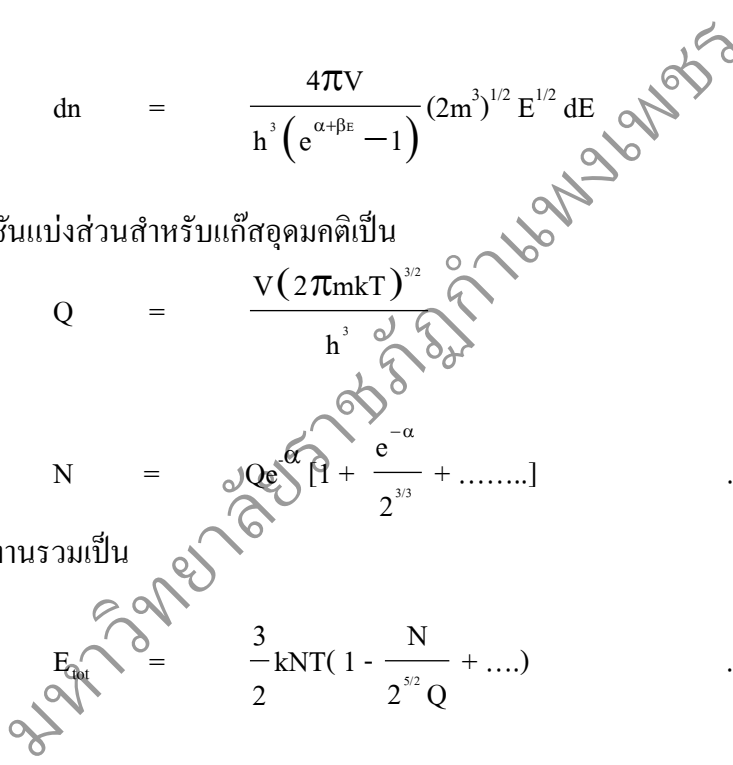
$$Q = \frac{V(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}$$

จะได้

$$N = Qe^{-\alpha} \left[1 + \frac{e^{-\alpha}}{2^{3/2}} + \dots \right] \dots\dots\dots 49$$

และได้พลังงานรวมเป็น

$$E_{tot} = \frac{3}{2} kNT \left(1 - \frac{N}{2^{5/2} Q} + \dots \right) \dots\dots\dots 50$$



6. เปรียบเทียบกฎการแจกแจงตามสถิติในกลศาสตร์เชิงสถิติ

จากกฎการแจกแจงทางสถิติทั้ง 3 ชนิด คือ

ก. สถิติของแมกเวลล์ – โบลต์ซมันน์

$$n_i = \frac{g_i}{e^{\alpha + E_i/kT}}$$

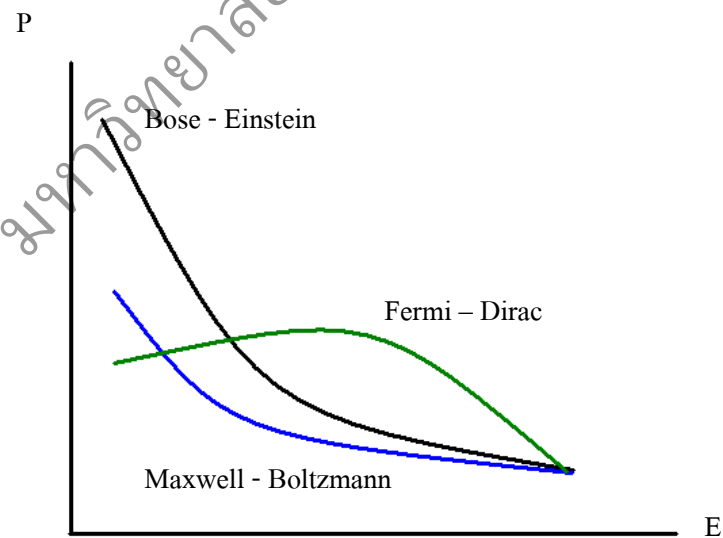
ข. สถิติของเฟอร์มี – ดิแรก

$$n_i = \frac{g_i}{e^{\alpha + E_i/kT} + 1}$$

ค. สถิติของโบส-ไอน์สไตน์

$$n_i = \frac{g_i}{e^{\alpha + E_i/kT} - 1}$$

ลักษณะการแจกแจงดังรูปที่ 6.6



รูปที่ 6.6 ความน่าจะเป็นของการแจกแจงพลังงานตามกฎการแจกแจง

มีเทอมที่เหมือนและแตกต่างกันบ้าง ตามข้อกำหนดของกฎการแจกแจงแต่ละชนิดนั้น จะเขียนเป็นความสัมพันธ์ทั่วไป ได้เป็น

$$\frac{g_i}{n_i} + \Delta = e^{\alpha + E_i / kT}$$

ถ้า $\Delta = 0$ เป็นสถิติของแมกเวลล์ – โบลต์ซมันน์

ถ้า $\Delta = -1$ เป็นสถิติของเฟอร์มี – ดิแรก

ถ้าถ้า $\Delta = +1$ เป็นสถิติของโบส-ไอน์สไตน์

ถ้าเป็นระบบที่มีความหนาแน่นน้อย จะมี $n_i \ll g_i$

$$\frac{g_i}{n_i} \gg 1$$

ทำให้

$$\frac{g_i}{n_i} + \Delta \approx \frac{g_i}{n_i}$$

$$\frac{g_i}{n_i} = e^{\alpha + E_i / kT}$$

แสดงถึงว่า กฎการแจกแจงทั้งสามให้ผลได้ตรงกัน กรณีเช่นนี้จะเกิดขึ้นกับระบบที่มีอุณหภูมิสูงมาก ๆ

บทสรุป

กลศาสตร์เชิงสถิติควอนตัมใช้กับระบบที่คำนึงถึงสมมาตรของฟังก์ชันคลื่นของอนุภาคที่เป็นไปตามหลักกีดกันของเพาลี และใช้ค่าสปินของอนุภาคมาพิจารณา กล่าวคือ

ถ้าเป็นพวกที่มีค่าสปินเป็นครึ่ง คือ $\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots$ เรียกว่า เฟอร์มีออน ใช้สถิติเฟอร์มี – ดิแรก

ถ้าเป็นพวกที่มีค่าสปินเป็นจำนวนเต็ม คือ 0, 1, 2 เรียกว่า โบซอน ใช้สถิติโบส – ไอน์สไตน์

แบบฝึกหัด

1. จงหาค่าความเร็วเฉลี่ยและพลังงานเฉลี่ยของอิเล็กตรอนภายในโลหะชนิดหนึ่งที่มีความหนาแน่น 10^{22} อิเล็กตรอน ต่อ 1 ลูกบาศก์เซนติเมตร ที่ 0 K.
2. จงแสดงให้เห็นว่า จำนวนเฟอร์มิออนที่มีความเร็วอยู่ระหว่าง V กับ $V + dV$ ที่อุณหภูมิ T หาได้จาก

$$dN = \frac{8\pi V m^3}{h^3} V^2 \left(e^{[(mv^2/2) - \epsilon_F]/kT} + 1 \right) dv$$

3. จงคำนวณหาพลังงานเฟอร์มิของ

	ธาตุ	เลขเชิงอะตอม	มวลอะตอม (amu)	ความหนาแน่น ($\times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$)
ก.	Ca	20	40.08	1.55
ข.	Al	13	26.98	2.70
ค.	Li	3	6.94	0.534
ง.	C	6	12.01	2.25
จ.	Fe	26	55.85	7.86

4. จงคำนวณหาพลังงานจลน์รวมของนิวคลีออนใน $^{14}_6\text{C}$
5. จงหาจำนวนโฟตอนต่อลูกบาศก์เมตร ซึ่งมีความถี่อยู่ระหว่าง V_{\max} กับ $1.05 V_{\max}$ ในสนามรังสีวัตถุดำที่ 300 K ซึ่ง V_{\max} เป็น peak energy density
6. สมมุติว่า โฟตอนต่างๆ มีพฤติกรรมเป็นตัวสั้นฟองแบบแผนเดิมซึ่งมีพลังงานเฉลี่ย kT จงหาการแจกแจงของความหนาแน่นพลังงาน
7. ถ้าโฟตอนมีพฤติกรรมเป็นไปตาม สถิติแมกซ์เวลล์ – โบลต์ซมันน์ จงหาการแจกแจงความหนาแน่นพลังงาน
8. ถ้าเพชรมีอุณหภูมิเดอบาย 1,860 K จงหาความถี่สูงสุดและความยาวคลื่นต่ำสุดของโฟนอนในเพชร
9. ถ้า $T \ll \theta_D$ จงแสดงว่า ความจุความร้อนของเดอบาย จะได้จาก

$$C_V \approx \frac{12}{5} R \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3$$

10. จงแสดงให้เห็นว่า ความจุความร้อนของแก๊สอุดมคติตามสถิติ โบส-ไอน์สไตน์ได้จาก

$$C_V = \frac{3R}{2} \left[1 + \frac{1}{2^{7/2}} \left(\frac{N}{Q} \right) + \frac{4}{3^{5/2}} \left(\frac{N}{Q} \right)^2 + \dots \right]$$

11. จงหาว่าเอนโทรปีของระบบของอนุภาคที่มีพฤติกรรมตามสถิติโบส-ไอน์สไตน์จะได้จาก

$$S = k \frac{E}{T} - k \sum_i g_i \ln \left(1 - e^{-\alpha - E_i / kT} \right)$$

12. จงแสดงว่า ในสถิติโบส-ไอน์สไตน์ จะหาฟังก์ชันแบ่งกันได้จาก

$$Q = - \sum_i g_i \ln \left(1 - e^{-\alpha - E_i / kT} \right)$$

มหาวิทยาลัยราชภัฏกำแพงเพชร